

N₂ 1968

I968

N_2

Aarts, de Heer, Vroom

Physica, 40, I97

Emission cross-sections of the
first negative band system of
 N_2 by electron impact.

1968

N_2

(Do)

Appleton J. P., Steinberg
M., Kipenichik A. J.

J. Chem. Phys., 48 (2), 599.

Shock-tube study of nitro-
gen dissociation using
vacuum - ultraviolet
light absorption.

1968

*N₂**диссоциация*

ЗД378. Поправка к статье «Изучение по спектрам поглощения в вакуумной УФ-области диссоциации азота в ударной трубе». Appleton J. P., Steinberg M., Liquorick D. J. Erratum: Shock-tube study of nitrogen dissociation using vacuum-ultraviolet light absorption «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 5, 2468 (англ.).
См. РЖФиз, 1968, 12Д404.

09.1969. 38

N
2

~~17~~, V - 6.22.7 1968

8 Б55. Релаксация распределения заряда в молекуле и колебательная силовая постоянная. Bader R. F. W., Bandgauk A. D. Relaxation of the molecular charge distribution and the vibrational force constant. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 4, 1666—1675 (англ.)

При помощи теоремы Гельмана — Фейнмана ($\Gamma - \Phi$) из лит. данных по хартри-фоковским волновым функциям вычислены квадратич. K_2 и кубич. K_3 силовые постоянные молекул N_2 , CO, BF, BeO и LiF. Показано, что разность вычисленных и опытных значений K_2 и K_3 зависит от использованного при расчете значения равновесного межъядерного расстояния R_e , причем при использовании опытного значения R_e вместо хартри-

исл. Иосиф.

+4

X. 1969. 8



фоковского R_e это расхождение минимально. Анализированы вклады градиента эффективного статич. поля и релаксации распределения заряда при смещениях ядер в K_2 . Отмечено, что ф-ла для K_2 , полученная при помощи теоремы $\Gamma - \Phi$, содержит разности больших чисел, что приводит к значительным ошибкам при расчете K_2 . Построены кривые распределения заряда и рассмотрена связь между отдельными электронными вкладами в K_2 и этими кривыми, а также корреляция между действующими на ядра силами и распределением заряда.

М. Р. Алиев

N₂

99576b Relaxation of the molecular charge distribution and the vibrational force constant. Bader, R. F. W.; Bandrauk, A. D. (McMaster Univ., Hamilton, Ont.). *J. Chem. Phys.* 1968, 49(4), 1666-75 (Eng). The force consts. are calcd. from Hartree-Fock wavefunctions for the mols. N₂, CO, BF (isoelectronic with $14 e^-$), and BeO, LiF (isoelectronic with $12 e^-$) by a polynomial fit of the forces exerted on the nuclei as a function of the internuclear sepn. The magnitude of the force const. and its variation through the two series of mols. are interpreted in terms of the relaxation of the mol. charge distribution which accompanies a displacement of the nuclei. The charge distribution of a covalently bound mol. relaxes in such a way as to facilitate the motion of the displaced nuclei. In a mol. with the characteristics of ionic binding, the relaxation of the charge d. localized on the cation opposes the nuclear displacement while the charge d. on the anion facilitates its nuclear displacement. The relaxations are illustrated in the form of d. difference maps between the extended and equil. mol. charge distributions. Such relaxation diagrams show a striking correlation with d. difference maps which depict the change in the at. d. distributions which

1968

(cont. next)

C. A. 1968: 69. 24

X

result from the formation of a chem. bond. Thus, the dominant characteristics of the relaxation, whether it opposes or facilitates the motions of the nuclei, may be inferred from a knowledge of the polarizations present in the static charge distribution when these polarizations are measured relative to valence-state distributions of the undistorted atoms.

RCJQ

1968

N₂
специф

23 Б125. Кинетические и спектроскопические факторы, определяющие характер послесвечения N₂. Benson Sidney W. Kinetic and spectroscopic constraints on the origin of the N₂ afterglow. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 4, 1765—1768 (англ.)

Пересечение потенциальных кривых состояний 3B и $^5\Sigma$ (вероятность перехода 10^{-1} — 10^{-2}) приводит к тому, что вращательно «горячие» члены 12-го колебательного уровня B -состояния ($^3B^{(12)}$) будут всегда находиться в состоянии равновесия со свободными атомами N, минуя посредничество какого-либо третьего тела. Предложена кинетич. схема этого процесса, которая рассматривает вращательное и колебательное тушение, конкурирующее с электронным тушением. Быстро протекающее враща-

X. 1968

· 23

тельное тушение приводит к псевдоравновесной заселенности уровня ${}^3B^{(12)}$. Константа равновесия K_b процесса $2N \rightleftharpoons N_2 \quad ({}^3B^{(12)})$ оценена равной $10^{-1.2} \text{ л/моль} = 10^{-22.9} \text{ см}^3/\text{частица}$ при 300°K и величине энергии активации -2.2 ккал/моль , что находится в хорошем согласии с имеющимися данными. При измеренном значении константы скорости излучения $10^{5.0 \pm 0.3} \text{ сек}^{-1}$ перехода 12—8 а.бс. интенсивность испускания найдена равной $10^{2.0 \pm 0.5} \text{ л/моль}\cdot\text{сек} = 10^{-17.0 \pm 0.3} \text{ см}^3/\text{молекула}\cdot\text{сек}$, что также согласуется с экспериментально определенной величиной. Отсюда следует, что 11-, 10- и 9-й колебательные уровни заселяются за счет 12-го уровня в результате последовательной дезактивации через столкновения, конкурирующей с электронным тушением.

Резюме

N₂

11 Д494. Кинетические и спектроскопические аспекты происхождения послесвечения N₂. Benson Sidney W. Kinetic and spectroscopic constraints on the origin of the N₂ afterglow. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 4, 1765—1768 (англ.).

1968

Проведен критич. анализ результатов опубликованных в печати работ, посвященных исследованию послесвечения N₂. Предложена новая кинетич. схема, описывающая механизм заселения высоких колебательных уровней ³B*-состояния, которая не требует участия столкновений для заселения уровня ¹B⁽¹²⁾, допускает только процессы последовательной ступенчатой дезактивации «горячих» B*-уровней и исключает процесс непосредственной дезактивации с ⁵S-уровнем на высокие B*-уровни. Показано, что кинетика предиссоциации налагивает определенные ограничения на механизм послесвечения N₂ и обуславливает зависимость интенсивности свечения от давления газа на некоторых стадиях процесса. Библ. 16.

А. М. М.

09.1968 · 119

1968

No 2

109420y Kinetic and spectroscopic constraints on the origin of the molecular nitrogen afterglow. Sidney W. Benson (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif.). *J. Chem. Phys.* 48(4), 1765-8(1968)(Eng). The large transition probability (10^{-1} to 10^{-2}) for curve crossing such as that which occurs in N_2 predissocn. $\text{N}_2(^3B) \rightleftharpoons \text{N}_2(^5\Sigma)$, guarantees that the rotationally hot members of the 12th vibrational level of the *B* state ($^3B^{(12)}_1$)* will always be in equil. with free N atoms without the intervention of a third body. A kinetic scheme is suggested for these

C.A. 1968. 68. 24

species that includes rotational and vibrational quenching in competition with electronic quenching. Fast rotational quenching gives rise to pseudoequil. population of normal ${}^3B^{(12)}$ species. The equil. const. K_B for $2N \rightleftharpoons N_2({}^3B^{(12)})$ is estd. at $10^{-1.3}$ 1./mole = $10^{-22.9}$ cc./particle at $300^\circ K.$ with a neg. activation energy of -2.2 kcal./mole, in good accord with recent data. Using $10^{5.0 \pm 0.3}$ sec. $^{-1}$ as the measured radiative rate const. of the 12-8 transition yields an abs. emission intensity for this band of $10^{2.9 \pm 0.3}$ 1./mole sec. = $10^{-17.9 \pm 0.3}$ cc./mol. sec., again in good accord with observation. The 11th, 10th, and 9th vibrational levels are populated by successive collisional deactivation of the 12th level. This collisional deactivation is in competition with electronic quenching.

RCJQ

№ 14

анекд

2

1968
5 Б110. Исследование аномального распределения вращательной энергии в полосах $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ молекулы N_2^{14} . Bleekrode R. Contribution to the study of «abnormal» rotational energy distributions in the $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ bands of N_2^{14} . «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 2, 951—953 (англ.)

Исследована вращательная структура полосы 0—2 электронного перехода $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ молекулы N_2^{14} в смеси $N_2 + \text{Ar}$. Показано, что интенсивности антисимм. А-компонент вращательных линий, соотв.-щих переходам из четных вращательных уровней состояния $C^3\Pi_u (v=0)$ выше интенсивности симм. А-компонент, а в А-структуре линий, соотв.-щих переходам из нечетных вращательных уровней наблюдается обратная картина. Эта закономерность качественно интерпретирована большей заселенностью симм. вращательных уровней с нечетным I и антисимм. уровней с четным I .

М. Р. Алиев

2 · 1969.

5

N₂

XIII - 60

1968

5 Д278. К изучению «аномальных» распределений вращательной энергии в полосах $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ $^{14}N_2$. Bleekrode R. Contribution to the study of «abnormal» rotational energy distributions in the $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ bands of $^{14}N_2$. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 2, 951—953 (англ.)

В спектрах испускания газообразного азота $^{14}N_2$ и его смеси с Аг в конц-ии 1:9 при давлении порядка 3 мм рт. ст. изучена вторая положит. система полос $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ($26\ 270 - 26\ 620\ cm^{-1}$) $^{14}N_2$. Для полосы 0—2 системы $N_2 + Ag$ показано, что у линий четных вращательных уровней состояния $C^3\Pi_u$ ($v=0$) интенсивность антисимметричных А-компонент выше, чем у симметричных, тогда как для линий нечетных уровней име-

спектр
полос

Ф. 1969

• 58

ет место обратная картина. Сделан вывод о наличии избыточной заселенности симметричных уровней вращательной энергии для нечетных вращательных квантовых чисел и антисимметричных уровней в случае четных квантовых чисел. Противоречие полученного результата с моделью селективного возбуждения показывает, что возбуждение молекул N_2 в состоянии $C^3\Pi_u$ идет путем столкновений с метастабильными атомами Ar^* . Альтернативное распределение интенсивностей, наблюдавшееся для $^{15}N_2$ хорошо согласуется с предложенной моделью. Библ. 10.

С. Ф. Б.

1968

39948q The nitrogen-nitrogen stretching band in hydrazine derivatives and complexes. Braibanti, A.; Dallayalle, F.; Pellinghelli, M. A.; Loporati, E. (Univ. Parma, Parma, Italy). *Inorg. Chem.* 1968, 7(7), 1430-3 (Eng). The repulsion between the lone electron pairs of the N atoms in the staggered hydrazine mol. influences the length of the N-N bond; diminution of the repulsion causes shortening of the bond in those derivs. of hydrazine where the lone pair is attracted to bonds. The ir spectra of several hydrazine derivs. have been examd.: the shifts of $\nu(N-N)$ are in agreement with this point of view. The band shifts from 880 toward 1000 cm.⁻¹ when the repulsion between the lone pairs diminishes. In metal complexes of hydrazine, shifts of the band are also observed, depending on the field effect of the metal cations on the lone pairs, even if the N-N bond distance remains unaltered. 32 references.

RCHH

C.A. 1968

69.10

N_2

Chandraiah G., Shepherd G.G.

I968

Can.J.Phys., 46, 221

Intensity measurements in emission
of 18 Vegard-Kaplan bands of N_2 .

γ (BF_3 , $HCHO$, N_2 , CO , CH_3F ,
 CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4) ¹⁹⁶⁸

Davies D.W.

V 5926

Chem. Phys. Letters, 1968, 2, v3, 173-175-

Ionization potentials by the ^{many} CND0/2 method.

Bappu

Qd

10 ± 0.5

Rec'd Nov, 1968, 5627

1968

N₂ 8 Д416. Определение момента электронного перехода
первой положительной системы полос азота N₂(1+).
Егоров В. Н., Туницкий Л. Н., Черкасов Е. М.
«Ж. прикл. спектроскопии», 1968, 8, № 3, 479—488

При возбуждении азота отраженной ударной волной в
ударной трубе по интенсивности излучения групп вра-
щательных линий в области спектра 0,6·1,0 μ определен
квадрат матричного элемента момента электронного
перехода ($|R_e^{nm}|^2 = 0,11 \pm 0,045$ ат. ед.) для системы
полос N₂ (1+). С помощью разряда в трубке, охлаж-
даемой жидким азотом, исследована зависимость R_e^{nm}
от $r_{v'v''}$ -центроида в области $1,19 \leq r_{v'v''} \leq 1,43 \text{ \AA}$. Про-
веден сравнение с известными литературными данными.
Показано, что значение $|R_e^{nm}|^2$, полученное при обра-
ботке эксперим. данных с учетом интенсивностей
отдельных линий вращательной структуры, хорошо
согласуется со значением, полученным при расчете по
сечениям поглощения $\sigma_\lambda(T)$. Библ. 23. Автореферат

9. 1968 . 8 А

N₂

BP-A 1158

1968

Empedoiles P.

Ther. chim Acta 1968, 10 (4)

Ost.
noim

331-6

1988

№
2

10 Д507. Температурная зависимость хемилюминесцентных реакций. I. Послесвечение азота. Gross Rolf W. F. Temperature dependence of chemiluminescent

reactions. I. Nitrogen afterglow. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 3, 1302—1305 (англ.)

С помощью методики ударных трубок с тлеющим разрядом измерена зависимость от т-ры относит. интенсивности I_t/I_{300} полос Льюиса — Рэлея в послесвечении азота, прошедшего область СВЧ-разряда; $T=300\div 2400^\circ \text{ К}$. I не зависит от давления при $0,3\div 2 \text{ мм рт. ст.}$ и, следовательно, в этом диапазоне конц-ий молекулярный азот ($1,1 \cdot 10^{16} \div 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) не участвует в качестве третьего тела в возбуждении и реакция является бимолекулярной: $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + h\nu$. Титрованием с NO получена абс. конц-ия N, а по послесвечению NO_2 проведена абс.

09. 1988. 109

калибровка спектрофотометрич. установки. Это позволило определить абр. константу скорости хемилюминесцентной реакции для испускания в области 500—700 нм: $I = 0,60 \cdot 10^{-17} (T/300)^{-0,90} [N^2]$ квант/см³·сек (точность $\pm 50\%$); это согласуется с данными др. авторов, которые, однако, считают реакцию возбуждения тримолекулярной.

Р. Ф. Васильев

XI 214 1863

H₂, N₂ + (tracer gas) 1113

6-6-62171 B My
year

Temp., 14.8, 29, w 4, 27j-28c (sp.).

Circles ois confidence in definition

of the vibratory ois molecules

and frequencies.

0 8 10 (P)

Re X-4, 1268, 21564

1968

N₂

118212c Nitrogen molecule excitation by a 1-12-ev. electron beam. Richard Hall, Jean Mazeau, and Jean Reinhardt (Lab. Phys. Opt. Corpusculaires, Fac. Sci. Paris, Paris, Fr.). *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. A,B* 266B(12), 774-7(1968)(Fr). N₂ was excited by an electron beam of the type retarded potential difference. The 2.3-ev. peak was resolved in 5 secondary peaks spaced 0.230 ev. apart. The 7.77-ev. peak was resolved into 9 vibrations peaks, the relative intensities of which agree with the Frank Condon factors for the transition $A^3\Sigma_u^+ - B^3\pi_g$.

J. A. Aboaf

C.A. 1968-68-26

I968

N₂

Jansson R.E.W.

J.Quant.Spect.Rad.Trans., 8,
I747

Application of Halevi's correc-
tion to the Einstein coeffici-
ents of the N₂ first positive
system.

1968

 N_2 Marchetti M.A.,
LaPaglia S.R.J.Chem.Phys., 48, 434

Theoretical $\Sigma_g^+ - \Sigma_u^-$ dipole
strengths of some homonuclear dia-
tomic molecules: configuration in-
teraction. (Cf. Li_2) III

N
2

1968

Murphy, Y. S.,
Boggs, Y. S.

Y. Chev. Phys., 49(8), 3333

ubagypse.
edescens

(See. OCS) III

N
2

BP-XII-490 1968

scrip

42563m High-resolution study of the $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0,0)$ stimulated transitions in nitrogen. Parks, Joel H.; Rao, D. Ramachandra; Javan, Ali (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.). *Appl. Phys. Lett.* 1968, 13(4), 142-4 (Eng.). The stimulated emission spectrum of N in air was measured with a crossed-grating spectrograph. Line-narrowing was produced by exciting the gas with a high current discharge pulse that had a rise time of <50 nsec. as described by D. A. Leonard (1965). Wavelengths in the $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0,0)$ band of N₂ were detd. to a relative accuracy of 1 part in 10^7 , are tabulated, and are identified as 27 P branch and 2 R branch transitions distributed among the Π_0 , Π_1 , and Π_2 spin multiplet sets which extend from lower level $J = 4$ to $J = 15$. A calcn. of relative gain which treats electron excitation in the optical limit indicates that each transition in the Π_0 set originates from a lower Λ component level.

FBJN

C.A. 1969. 40. 10

1968

N₂

Price W.C.

monograph

every

Molec. Spectrosc. Proc.
Conf., Brighton, 1968.
London, 1968, 221

[C₆₄ H₂] III

γ (H_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_3 , N_2 , NO, O_2)

XI 927 1968

Price W.C.

Molec. Spectrosc. Proc. Conf.

Brighton, 1968, London
1968, 221-33, Discuss, 237-38

20

(OP)

PX 1970

EOTS 045/168

1968

N₂

75903w Emission spectra of molecular gases excited by 10-kev. electrons. Rothe, Dietmar E.; McCaa, David J. (Cornell Aeronautical Lab., Inc., Buffalo, N.Y.). U.S. At. Energy Comm. 1968, CAL-TR-165, 70 pp. (Eng). Avail. CFSTI. From Sci. Tech. Aerosp. Rep. 1969, 7(8), 1293. The spectra of N₂, NO, O₂, H₂O, H₂, CO and CO₂, excited by a 10-kev. electron beam of 100 μ amp. has been investigated, in the wavelength range between 2800 and 6600 Å. The observed spectra are presented with identifications of observed emission lines and bands. For certain band systems of N₂⁺, O₂⁺, CO⁺, CO, and CO₂⁺ the variation of intensity with pressure has also been measured between 0.1 and 0.01 torr. Possible mechanisms assocd. with this pressure dependence are given where intensity does not vary linearly with pressure. A preliminary study has also been made of the effects caused by the presence of other gases on the beam-excited emission of N₂⁺. Theoretical arguments show that, for the gases considered, the only important cross-excitation mechanisms are excitation by secondary electrons and quenching by inelastic collisions.

TCSL

C.A. 1969.

M. 16

+10

X

1968

N
2

checkup

(75904x) Emission spectra of molecular gases excited by 10-kev. electrons. Rothe, Dietmar E.; McCaa, David J. (Cornell Aeronautical Lab., Inc., Buffalo, N.Y.). U.S. At. Energy Comm. 1968, CAL-165, 70 pp. (Eng). Avail. CFSTI. From Sci. Tech. Aerosp. Rep. 1969, 7(4), 618.—A systematic investigation was made of the spectra of N_2 , NO, O_2 , H_2O , H_2 , CO, and CO_2 , excited by a 10-kev. electron beam of 100 μ amp. current, in the wavelength range between 2800 and 6600 Å. The observed spectra are presented along with the identifications of observed emission lines and bands. For certain band systems of N_2^+ , O_2^+ , CO⁺, CO, and CO_2^+ , the variation of intensity with pressure was also measured over the range of 10–100 μ Hg. Possible mechanisms assocd. with this pressure dependence are given where intensity does not vary linearly with pressure. A preliminary study was made of the effects caused by the presence

C.A. 1969. 71. 16

+10

X

of other gases on the beam-excited emission of N_2^+ . Theoretical arguments are presented to show that, for the gases considered, the only important cross excitation mechanisms are excitation by secondary electrons and quenching by inelastic collisions. Investigations performed in binary mixts. with N indicate no significant quenching of the N_2^+ radiation by O₂, H₂O, H₂, and CO at total gas pressures <100 μ Hg. Some quenching is observed for N₂-CO₂ mixts. and the pressure dependence of this effect is presented.

TCSL

N₂

Singh S.P.

1968

Mather V.K.

Indian J. Pure
and Appl. Phys.,

1968, 6, N^o 7, 386.

D₁



(See Fig. III)

N₂.

1968

Skerbele S., Dillon M. A.,
Lassettre J. N.

J. Chem. Phys., 49, n 8, 3543

Запрещенное колебание
переходит в спонтанно
сущес. первичного ки-
норода и азота, коэф -

Бутылковых зеленых
горок ягоды.

(ав. О₂) III

1968

N₂

17332y Electron excitation of the first positive bands of nitrogen and of the first negative and Meinel bands of N₂⁺. Stanton, Paul N. (Univ. of Oklahoma, Norman, Okla.). 1968, 82 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 69-1994. From *Diss. Abstr. B* 1969, 29(8), 3038-9. SNDC

checkup

(+1)

C.A.

1969.71.4



1968

S
W₂

7 Д748. Химическое применение метастабильных атомов аргона. II. Система для формирования молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Stedman D. H., Setser D. W. Chemical applications of metastable argon atoms II. A clean system for the formation of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. «Chem. Phys. Letters», 1968, 2, № 8, 542—544 (англ.)

Описана разрядная система с полым катодом, в которой создается поток метастабильных атомов аргона (3P_2 , 3P_0) и спустя 2 мсек. добавляется азот. Молекулы азота, сталкиваясь с атомами аргона, переводятся в состояние $C^3\Pi_u$ (время жизни $\tau=5,8 \cdot 10^{-8}$ сек.) и начинают высвечиваться, переходя последовательно в состояния $B^3\Pi_g$ ($\tau \sim 10^{-6}$ сек.), $A^3\Sigma_g^+$

92 · 1969. № 8

($\tau \sim 12$ сек.) и $X^1\Sigma_g^+$. Вследствие движения газовой смеси и различных времен существования возбужденных состояний молекулы N_2 в системе возникают две пространственно разделенные области свечения, одна из которых обусловлена переходами $C-B$ и $B-A$, а вторая — только переходом $A-X$. Существование молекул $N_2(A)$ подтверждено исследованием реакций передачи энергии атомам Hg (по излучению линии 2537 \AA Hg) и молекулами NO и CO (по излучению γ -системы NO и полос Камерона CO), добавление которых к потоку гасит (в случае CO ослабляет) излучение системы $A-X$ молекулы N_2 . Установлено, что взаимодействие $N_2(A)$ с NH_3 сопровождается появлением сильной полосы $NH(A^3\Pi - X^3\Sigma)$ указывающей на протекание реакции $N_2(A) + NH_3 \rightarrow 2N_2(X) + NH(A)$. Ч. I см. РЖФиз, 1969, 5Д800.

В. И. Байков

N₂

1968

спектр в
матрицах,

и. н.

5 Д293. Спектроскопическое доказательство медленной колебательной и электронной релаксации в твердых телах. Система Вегарда—Каплана и вторая положительная система N₂ в твердых инертных матрицах. Tipti D. S., Robinson G. W. Spectroscopic evidence for slow vibrational and electronic relaxation in solids. The Vegard—Kaplan and second positive systems of N₂ in solid rare gases. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 7, 3229—3245 (англ.)

Исследованы система полос Вегарда—Каплана (ВК) A^{3Σ_a}+→X^{1Σ_g}+ и вторая положит. система C^{3Π_u}→B^{3Π_g} в спектрах испускания (2300—5000 Å) молекул N₂, изолированных в матрицах из Ar, Kr, Xe и Ne при низких т-рах, возбужденных рентгеновским облучением. Первую положит. систему полос N₂ обнаружить не удалось. В спектрах наблюдались также запрещенные переходы ато-

φ. 1969. 59

мов $N(2p^3 2D - 2p^3 4S)$ и $O(2p^4 1S - 2p^4 1D)$. Определены молекулярные константы N_2 и $N^{14}N^{15}$ для обеих изученных систем. Обнаружено испускание с уровней $v' > 0$, что свидетельствует об относительно медленной колебательной релаксации в состояниях $A^3\Sigma_u^+$ и $C^3\Pi_u$ в инертных матрицах. Отмечено, что в системе ВК относит. интенсивность испускания с $v' > 0$ сильно зависит от решетки твердой инертной матрицы и от конц-ии N_2 . В неоновой матрице не найдено переходов с $v' > 0$, тогда как в остальных инертных газах относит. интенсивность этих переходов увеличивается с уменьшением конц-ии N_2 , причем максимум для этих трех матриц наблюдался при $v' = 6$. Определены времена распада для полос ВК в матрице; показан их экспоненц. характер. Из измеренных времен жизни сделан вывод, что время колебательной релаксации в состоянии $A^3\Sigma_u^+ N_2$ в матрицах составляет 0,4—3,3 сек. Влияние т-ры в области 1,7—30° К на скорость релаксации найдено очень малым. Полученная величина времени жизни состояния $A^3\Sigma_u^+$ в твердом Ne равна 3,3 сек., что лежит в области значений для чисто излучательного времени жизни газообразных молекул N_2 . Отмечена тонкая структура полос ВК в Ag и Ne, отсутствующая в матрицах из Kr и Xe; она предположительно отнесена к различным местам захвата молекул в матрице либо к проявлению трансляционного движения. Обсуждена аналогия изученных процессов с элементарными реакциями радиационной химии. Библ. 50. С. Ф. Б.

N₂

1968

11 Б140. Спектроскопическое доказательство медленной колебательной и электронной релаксации в твердых телах. Система Вегарда—Каплана и вторая положительная система N₂ в твердых Ne, Ar, Kr, Xe. T i p - t i D. S., Robinson G. W. Spectroscopic evidence for slow vibrational and electronic relaxation in solids. The Vegard-Kaplan and second positive systems of N₂ in solid rare gases. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 7, 3229—3245 (англ.)

Получены спектры испускания тв. Ne, Ar, Kr, Xe (т-ры порядка 4,2° K), содержащих примесь N₂ (конц-ия 0,1—1%) после облучения рентгеновскими лучами. В области 2300—5000 Å для N₂ наблюдались: система Вегарда—Каплана (СВК) ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) в Ar найдены полосы $v'=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \rightarrow 3-11, 3-13, 4-15, 5-16, 5-17, 6-17, 7-18$ и вторая положит. система (ВПС) (только в Ne) ($C^3\Pi_v \rightarrow B^3\Pi_g$; $v'=0, 1, 2 \rightarrow v''=0-4, 0-5, 0-6$), а также полосы Георцберга O₂ ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^-$) и испус-

спектр

X · 1969 · 11

кание атомов $N(2p^3D^2 - 2p^3S^4)$ и $O(2p^4S^1 - 2p^4D^1)$. В ПС в испускании конденс. фазы наблюдается впервые. Из СВК получены константы (в Ar) для состояний $A^3\Sigma_u^+$.
• ($X^1\Sigma_g^+$): $v_{00} = 49624 \pm 4$; $\omega_e = 1461,3 (2359,3) \pm 0,8$; $\omega_e Xe = 13,96 \pm 0,1 = (14,59 \pm 0,04) \text{ см}^{-1}$, а из ВПС для $C^3\Pi_u$.
• ($B^3\Pi_g$): $v_{00} = 29751$; $\omega_e = 2047,5 \pm 0,9 (1737,5 \pm 0,4)$; $\omega_e Xe = 26,70 \pm 0,5 (14,69 \pm 0,07) \text{ см}^{-1}$. У полос СВК (Ar) с низкочастотной стороны пики тонкой структуры отстоят на 40 ± 4 и $61 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. В Ne наблюдаются полосы СВК только с $v' = 0$; в Ar, Kr, Xe относительная интенсивность полос с $v' > 0$ увеличивается с уменьшением конц-ии N₂. Время колебательной релаксации для $A^3\Sigma_u^+$ равно 0,4—3,3 сек. Скорость релаксации слабо изменяется с температурой (1,7—30° K). Э. Морозов

N₂(D₂)

B9-XII-952 1968

36555b Activation of molecular nitrogen by transition metal complexes. Uchida, Yasuzo; Hidai, Masanobu. *Bussei* 1968, 9(5), 265-72 (Japan). Fixation of mol. N in the presence of transition metal complexes, fixation of N by phys. and chem. methods, and dissocn. energy of mol. N are reviewed with 33 references.

CBJY

CIA 1968-69-14

Б9-XII - 1306

1968

N₂

спектр

11 Б145. Свидетельство существования перехода $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ в N₂. W и H. L. Benesch W., Evidence for the $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ transition in N₂. «Phys. Rev.», 1968, 172, № 1, 31—35 (англ.)

Исследованы спектры испускания в ИК-области разряда постоянного тока в струе азота при давл. 2—10 м.м. Полосы при 4435, 4134, 3830, 3514, 2998, 2730 и 2457 см⁻¹ отнесены к системе $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$; определены квантовые колебательные числа, отвечающие наблюдаемым полосам. Рассчитана кривая потенциальной энергии состояния $^3\Delta_u$ и построена таблица Деландра и Франка—Кондона для исследуемой системы полос. Вычисленные молек. константы для состояния $^3\Delta_u$ составляют: $T_e = 59738$ см⁻¹, $\omega_e = 1539$ см⁻¹ и $x_e \omega_e = 17$ см⁻¹. Резюме

X. 1969. 11

ВР-XIII-1306 1968

N₂

5 Д280. Доказательство существования перехода
 $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ в N₂. Wu H. L., Venesch W. Evidence for
the $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ transition in N₂. «Phys. Rev.», 1968, 172,
№ 1, 31—35 (англ.)

спектр
иешукан,

м.н.

Исследован спектр испускания молекулы N₂ в ИК-области (4,5—2,5 μ), возбужденный в разряде постоянного тока при давлениях N₂ 2—10 мм рт. ст. В спектре наблюдалось 11 полос, для которых проведен колебательный анализ. Полосы 4435, 4134, 3830, 3514, 2998, 2730 и 2457 cm^{-1} отнесены к переходам системы $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Построена таблица Деландра для указанной системы и рассчитана кривая потенц. энергии для состояния $^3\Delta_u$. Получены следующие значения молекулярных постоянных (в cm^{-1}): $T_e = 59738$, $\omega_e = 1539$, $x_e \omega_e = 17$. Приведено обсуждение отнесенных полос. Библ. 7.

Резюме

Ф. 1969. 52

B9-XIII-1306

1968

47800k Evidence for the $^3\Delta_u \rightarrow \beta^3\Pi_g$ transition in nitrogen.
Wu, H. L.; Benesch, W. (Univ. of Maryland, College Park, Md.). *Phys. Rev.* 1968, 172(1), 31-5 (Eng). A d.-c. discharge through 2 to 10 torr of flowing gas was observed with an ir spectrometer. Eleven mol. bands were recorded, of which the 4435-, 4134-, 3830-, 3514-, 2998-, 2730-, and 2457-cm.⁻¹ bands were assigned to the $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ system in accordance with the vibrational anal. Vibrational quantum nos. were assigned for the observed bands; a potential-energy curve was computed for the $^3\Delta_u$ state, and a Deslandres and Franck-Condon table was generated for the band system. The mol. consts. calcd. for the $^3\Delta_u$ state are: $T_e = 59738$ cm.⁻¹, $\omega_e = 1539$ cm.⁻¹, and $x_e \omega_e = 17$ cm.⁻¹. This state is of particular interest because of its relations with the N 1PG and 2PG, 2 prominent systems in most discharges contg. air or N, as well as in the aurora. RCPJ

C.A. 1968. 69. 12

1968

N
2

Young R. A., Black G.,
Slanger T. G.

секунд

J. Chem. Phys., 48, N 5,
2067.

Поглощение в области
4000-8000 Å при ба-
килесе  бензене УФ-спектр
лиже N₂O, NO, NO₂,

$\text{CO}_1 \text{CO}_2$ u O_2

(acc. $\text{CO})^{\overline{III}}$

1968

№
2

Число

12 Д287. Экспериментальное исследование $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ч. I. Реакции с N. Young Robert A., John Gilbert A. St. Experiments on $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. I. reaction with N. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 2, 895—897 (англ.)

Исследованы полосы Вегарда—Каплана $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $v^1=0,1$, очищенного в потоке N_2 в слабом разряде. Измеренное время затухания $N_2(A^3\Sigma_u^+) \tau^{-1} = \tau^{-1} + 5 \cdot 10^{-11} [N]$ показывает, что реакция $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N \rightarrow N_2(X^1\Sigma) + N$ происходит с коэф. скорости $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек.}$

Э. К.

90. 1968

128

1968

2 Д289. Эксперименты с $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. III. Возбуждение Hg. Young Robert A., John Gilbert A. St. Experiments on $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. III. Excitation of Hg. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 6, 2572—2574 (англ.)

По линии 2537 Å Hg и по полосам (0,5) и (1,10) системы Вагарда—Каплана молекулы N_2 измерены константы скорости реакции $N_2(A^3\Sigma_u^+) + Hg \rightarrow N_2(X^1\Sigma) + Hg(^3P_1^0)$ для $v'=0$; 1. Реакция энергетически возможна для любого колебательного уровня состояния $A^3\Sigma_u^+$; для уровня $v'=0$ показано, что почти вся энергия активного азота N_2^* переходит к атому Hg. В ходе опыта газ-носитель (N_2 или Ar) насыщался парами Hg и впрыскивался в систему с потоком активного азота. Получены следующие значения констант скорости: $K_{v=0} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$; $K_{v=1} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$. Полная константа скорости девозбуждения молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ртутью найдена равной $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$. Библ. 7. Ч. II см. РЖФиз, 1968, 12Д288.

С. Ф. Б.

29



09. 1969.